

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-344963

(P2000-344963A)

(43)公開日 平成12年12月12日 (2000.12.12)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 L 23/02
C 0 8 K 3/22
H 0 1 B 3/00
3/44

識別記号

F I
C 0 8 L 23/02
C 0 8 K 3/22
H 0 1 B 3/00
3/44

テ-マコ-ト^{*}(参考)
4 J 0 0 2
5 G 3 0 3
A 5 G 3 0 5
F 5 G 3 1 5
M

審査請求 未請求 請求項の数 4 O.L. (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-161755

(22)出願日 平成11年6月9日(1999.6.9)

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 井上 正人

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電
気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 小林 裕

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電
気工業株式会社大阪製作所内

(74)代理人 100078813

弁理士 上代 哲司 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性ポリオレフィン樹脂組成物およびそれを用いた電線ケーブル

(57)【要約】

【課題】 難燃性ポリオレフィン樹脂組成物について、
ポリオレフィンの難燃化のために、金属無機水和物等を
多量に添加した配合でも、押出成形時に、成型品の外観
の荒れの発生がなく、高速押出しが可能なものにすること。

【解決手段】 難燃性ポリオレフィンの配合に、分子量
が500～1000で、酸価が1～30の低分子量ポ
リエチレンを0.1～5重量部添加すること。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子量が500～10000で、酸価が1～30の低分子量ポリエチレンを0.1～5重量部添加したことを特徴とする難燃性ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項2】 難燃性ポリオレフィン樹脂組成物が、金属無機水和物を50～150重量部含むノンハロゲン難燃樹脂組成物であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項3】 金属無機水和物が水酸化マグネシウムであり、その平均粒子径(D50)が1.0～7.0μmで、Mg(OH)2の含有量が85～95重量%の、ブルーサイト鉱石を原料とする事を特徴とする請求項2に記載の難燃性ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1～請求項3に記載の難燃性ポリオレフィン樹脂組成物を被覆したことを特徴とする電線・ケーブル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電線・ケーブルの絶縁被覆あるいはシースとして押出加工する難燃性ポリオレフィン樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、安全性さらには地球環境問題の観点から、電線・ケーブルの絶縁被覆あるいはシース材料として、火災時の発煙性が低く、ハロゲン化水素等の有毒ガスの発生がないノンハロゲンの難燃性樹脂組成物が用いられるようになってきた。これらの樹脂組成物は、ベースポリマーとして、ポリオレフィンを使用し、難燃剤として水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウム等の金属無機水和物、いわゆるノンハロゲン難燃剤を使用したものが一般的である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの樹脂組成物は以下の点が問題である。すなわち、金属無機水和物の難燃化効果はハロゲン系難燃剤に比較すると大きくないため、十分な難燃性を付与するために充填量を増やす必要があるが、金属無機水和物の充填量を増えると、押出成形時のトルクが増大したり、成型品の外観が荒れるため、押出し線速をおとして生産しなければならない。これらの対策として従来は、外部滑剤としてステアリン酸やステアリン酸の金属塩等の金属石鹼類を添加してやることにより滑り性をあげたり、高い極性基を有するポリマーを添加することによって樹脂と金属無機水和物の親和性を高め肌荒れを防ぐことが試みられたが十分な効果が得られなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述の問題点を解消し、ハロゲンを含むことなく難燃性を維持しつつ、押出加工性に優れ押出成形時の成形表面が良好な

難燃性樹脂組成物を得るために種々検討し、分子量が500～10000で、酸価が1～30の低分子量ポリエチレンを0.1～5重量部添加することにより、ポリオレフィン樹脂組成物の加工性を顕著に改良できることを見出し本発明を完成した。なお、本発明を構成する材料に関する次の物性は、次に以下に示す規格と条件に基づき測定した値である。

a) MFR : JIS K7210に基づき、温度190℃、荷重2.16kgの条件下で測定。

10 b) 密度 JIS K6760に基づく測定。

c) 分子量 GPC法による測定

d) 酸価 JIS K5902に基づく測定。

【0005】

【発明の実施の態様】本発明の第一の特徴は、低分子量ポリエチレンを添加することだが、本発明で用いる低分子量ポリエチレンとしては、分子量が500～10000であることが好ましく、この範囲内であれば滑剤としての効果を発揮する。その中でも、オゾン等で酸化して、酸価を1～30の範囲にした酸化型の低分子量ポリエチレンだと、極性基の作用により、金属無機水和物とベース樹脂の相溶性を高めるのに効果があり、押出時の成型品の肌荒れを防ぎ高速押出が可能となる。酸価が1より小さくては相溶性を高める効果が乏しく、酸価が30より大きくなると、低分子量ポリエチレンがゲル化するので、好ましくない。

20 【0006】一般に溶融ポリマーの流動は、剪断速度の増加とともに剪断粘度が低下していき、その傾きはパワーワインデックスと呼ばれ定数であり、このパワーワインデックスに従って流動する溶融ポリマーは押出加工性が良好である。しかしながら、樹脂に多量の難燃剤を添加した難燃性樹脂組成物、特にLDPEをベースとしたものは、低剪断速度域ではパワーワインデックスに従うが、ある剪断速度で剪断粘度が急激に変化する変極点がある。この変極点は押出加工では肌荒れになつてあらわれるため、それより高い剪断速度すなわち高速押出ができなくなる。ところが、本発明の低分子量ポリエチレンを添加すると、この変極点が消失し全剪断速度でパワーワインデックスに従って樹脂が流動するようになるため、高速での押出が可能になる。一方、EVA

30 等の共重合体やLDPEをベースとした難燃性樹脂組成物は剪断粘度に変極点は見られないものの、実際に押出加工を行うと、ある速度域になるとやはり肌荒れを起こしてしまい、それ以上の高速押出加工が不可能となる。ところが、やはり、本発明の低分子量ポリエチレンを添加すると、理由の詳細は不明であるが、高速での押出加工が可能となる。添加量については、生産性を考慮して、十分な押出加工性が得られるような樹脂組成物とするために、0.1重量部以上が好ましく、樹脂組成物の十分な機械的特性を保つ為には5重量部以下であることが好ましい。

40 50

【0007】本発明に用いるポリオレフィン樹脂としては、エチレンや α オレフィンのホモポリマーあるいは共重合体、エチレンと酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等の共重合体を単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。これらのポリオレフィン樹脂の中でも、次に述べるように、(A-1)と(A-2)さらには(A-3)を選択的に組み合わせることにより、電気的特性、機械的特性など種々の特性の優れたベース樹脂を提供することができると。

【0008】(A-1)エチレンと α オレフィンを共重合してなるLLDPEとしてはメタロセン触媒に代表されるシングルサイト触媒、いわゆるチーグラー系触媒に代表されるマルチサイト触媒、いずれによって重合されたものでも使用可能である。この中でも、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1もしくはオクテン-1を α オレフィンコモノマーとする直鎖状低密度ポリエチレンが好ましいが、樹脂組成物の柔軟性を考慮した場合、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1等が好ましい。(A-1)に用いるポリマーの密度は0.880～0.920の範囲が好ましいが耐油性能を考慮した場合、低密度のポリマーは不利であり、上記記載範囲以下のものは性能不良を起こす危険性が高い。ポリマーのMFRは平均分子量の指標であるが、MFRが小さいと高分子量成分が多くなり樹脂が流動せず押出加工が難しくなる。一方、MFRが大きいと低分子量成分が過剰になり強度が低下してしまうし、押出加工の際には逆に樹脂が流動し過ぎてしまうため加工できなくなる。よって(A-1)に用いるポリマーのMFRは、0.5～5.0の範囲が最適となる。前記の密度、MFRの条件に適合する(A-1)のポリマーとしては、例えば、ブテン-1またはヘキセン-1をコモノマーとして気相法により重合した樹脂や、4-メチルペンテン-1またはオクテン-1をコモノマーとして溶液重合により重合した樹脂、ブテン-1、ヘキセン-1をコモノマーとして用い高压イオン重合法により重合した樹脂等があげられる。

【0009】次に(A-2)としては、EVA、EEA、EMAが使用できるが極性コモノマーであるVA、EA、MAの添加量が10～30重量%、MFRが0.5～5.0の範囲にあるポリマーが特に好ましい。これらの極性基を有するコポリマーはエチレンホモポリマーに比べフィラーチャン系での発熱時間が短く、難燃性材料への使用に適する。特に使用時の材料特性を考慮すると上記MFRの範囲をもたらす平均分子量を有するものが良い。極性基の含有率は低すぎると発熱量低減効果が低下し、高すぎるとブレンド相手であるLLDPEとの相溶性が低下し材料特性を低下させる。また極性基はポリエチレン骨格の結晶性を低下させるため、含有率が高い

ほど柔軟性を向上させることができるが、高すぎる含有率は上記の通り特性を悪化させるため好ましくない。

【0010】さらに(A-3)としては、高圧重合法による低密度ポリエチレンで、密度が0.910～0.920、MFRが0.5～3.0の範囲にあるものが特に好ましい。(A-3)は(A-2)に比較して安価であるため、(A-3)を加えて(A-2)の比率を減らせばコスト的に有利である。また(A-3)は(A-2)と同様に長鎖分岐を有しており、高剪断時の剪断粘度低下に効果を發揮し、そのため高速押出時に押出機スクリューを高速回転させた場合のトルク上昇を低く抑えることができる。さらに長鎖分岐を有するために溶融時の張力(メルトテンション)が高く、押出ダイ通過直後に生じる肌荒れ現象を低減するのに効果がある。なお、(A-1)、(A-2)、(A-3)の比率については、最終的に得ようとする製品の機械的特性、柔軟性、難燃性、加工性等を考慮して決めることができる。

【0011】本発明で用いる金属無機水和物としては水酸化マグネシウムあるいは水酸化アルミニウムが適しており、これら単独あるいは混合して使用できる。しかし、加工時の加工温度を考慮すると、水酸化アルミニウムは約200°C付近から吸着水の放出が始まり、その前後の温度域で水分の放出により成型品中に気泡が発生する傾向があるため、加工温度が上昇しやすい高速押出加工に用いる材料の場合、水酸化マグネシウムの使用が好ましい。そして、その平均粒子径(D50)を1.0～7.0μmの範囲に設定する事により押出加工時の肌荒れの程度を低くすることができる。また、これらの充填材は吸湿性を有するために材料の絶縁抵抗が低下する傾向があるとされるが、ステアリン酸等で十分に表面処理を受けたものを使用すれば絶縁抵抗の低下を防ぐことができる。また、水酸化マグネシウムは空気中の水分および二酸化炭素と反応し、炭酸マグネシウムを生成することにより成型品表面に白色の斑点を形成することがしばしばあるが、Mg(OH)2の含有量が85～95重量%の、ブルーサイト鉱石を原料とする水酸化マグネシウムはこの白色斑点形成を抑制する効果があり、好ましい。添加量については、50重量部以下では十分な難燃性が得られなく、150重量部以上だと樹脂組成物の押出加工性や柔軟性を良好に保つ事ができなくなるので、50～150重量部の範囲が好ましい。

【0012】なお、本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、銅害防止剤、紫外線吸収剤、紫外線遮蔽剤、カーボンやその他の着色用顔料、炭酸カルシウムやクレーやタルク等の無機充填材等、一般的にポリオレフィン用として使用される添加剤を配合することができる。

【0013】

【実施例】以下に、実施例、比較例を用いて、本発明を具体的に説明する。表1に示すポリオレフィン、表2に

示す低分子量ポリエチレン、水酸化マグネシウム（平均粒子径3.5μm、Mg(OH)2の含有量が85～95重量%のブルーサイト鉱石を原料とするもの）を表3～表5の上方に示す配合で混合し、実施例1～実施例6および、比較例1～比較例12の難燃性樹脂組成物を得た。これらそれぞれの組成物で、180°C、10トンプレスによりプレスシートを作製し、押出速度の項に記載する方法で電線を作製し、それぞれについて、下記の各種特性を測定して、その結果を表3～表5の下方に示した。

【0014】ここで、各種特性は、次に記載の規格および条件により測定したものである。

引張測定

樹脂組成物から厚さ1mmのプレスシートを作製し、JIS C 3005に規定された方法で、JIS C 3005に規定された方法で、JIS改3号ダンベルを打ち抜き、常温において引張速度200mm/分で引っ張り、抗張力と破断伸びを測定した。ケーブルの絶縁材料あるいはシース材料として用いるためには引張強度は10MPa以上、破断伸びは350%以上あることが好ましい。

【0015】剪断速度－剪断粘度の不連続点

キャビラリーレオメーターを使用して、設定温度190°C、ダイスのオリフィス径1.0mmφ、ランド長16mmで測定を行った。見かけの剪断粘度からラヴィノヴィッチ補正を行って真の粘度を算出し、剪断速度－剪断粘度のカーブを得た。高速押出加工を行う為には、剪断速度－剪断粘度のカーブに変極点がなく、剪断速度に対して剪断粘度が一様に低下するのが好ましい。評価は、不連続点のないものを○、あるものをXとした。

【0016】押出速度

150mm押出機により、設定温度170°Cで、樹脂組成物を導体断面積2.0mm²の導体上に0.8mm厚で押出被覆を行い、メルトフラクチャー等の肌荒れが起こるまで押出速度を上げて行き、肌荒れが起こる直前の押出速度を測定した。

* 【0017】電線燃焼試験

上記3)で作成した電線についてJIS C 3005に規定された方法に従って燃焼試験を行った。評価は電気用品の技術基準および取り扱い細目に則り、60秒以内に自消する場合を○、それ以外をXとした。

【0018】ボリオレフィン樹脂、金属無機水和物を含む樹脂組成物に特定の低分子量ポリエチレンを適量添加した実施例1～6においては剪断速度－剪断粘度の不連続点が認められず、押出速度も高い数値が得られた。こ

れに対して低分子量ポリエチレンを添加しなかった比較例1～6においては、いずれも剪断速度－剪断粘度の不連続点が認められ、実施例1と比較例1、実施例2と比較例2、以降同様に実施例と比較例を比較すると、低分子量ポリエチレンの有無で押出速度が実施例は比較例に比べて飛躍的に向上している事が判る。

【0019】比較例7は低分子量ポリエチレン-4の酸価が大きすぎるため、剪断速度－剪断粘度の不連続点が認められ十分な押出速度が得られなかった。比較例8は低分子量ポリエチレン-5の酸価がゼロであるため、剪断速度－剪断粘度の不連続点が認められ十分な押出速度が得られなかった。比較例9は低分子量ポリエチレン-6の分子量が小さすぎるため、剪断速度－剪断粘度の不連続点が認められ十分な押出速度が得られなかった。比較例10は低分子量ポリエチレン-7の分子量が大きすぎるため、剪断速度－剪断粘度の不連続点が認められ十分な押出速度が得られなかった。

【0020】比較例11は低分子量ポリエチレンの添加量が少なすぎるため、剪断速度－剪断粘度に不連続点が認められ、押出速度も十分なものが得られなかった。比較例12は低分子量ポリエチレンの添加量が多すぎるため、十分な破断伸びが得られず、かつ、剪断速度－剪断粘度に不連続点が認められ、押出速度も十分なものが得られなかった。

【0021】

【表1】

*

		MRF	密度	コモノマー種	コモノマー含量
A-1	LLDPE-1	1.1	0.92	4-メチルペンテン-1	
	LLDPE-2	0.8	0.92	オクテン-1	
	LLDPE-3	1.2	0.91	ヘキセン-1	
A-2	EVA-1	0.5		酢酸ビニル	15
	EVA-2	0.5		酢酸ビニル	20
	EVA-3	0.2		酢酸ビニル	15
	EEA-1	1		アクリル酸エチル	15
	EMA-1	1		アクリル酸メチル	15
A-3	LDPE-1	1	0.92		

【0022】

【表2】

	分子量	
低分子量PE-1	2000	1
低分子量PE-2	2000	15
低分子量PE-3	4000	15
低分子量PE-4	2000	35
低分子量PE-5	2000	0
低分子量PE-6	300	15
低分子量PE-7	15000	15

*【0023】
【表3】

*

配合	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	実施例3	比較例3
LLDPE-1			80	80		
LLDPE-2	100	100				
LLDPE-3					70	70
EVA-1			20	20		
EVA-2					30	30
水酸化マグネシウム	100	100				
低分子量PE-1			2			
低分子量PE-2	2					
低分子量PE-3					1	
評価項目						
引張り強度(MPa)	15	15	13	13	12	12
破断伸び(%)	550	600	580	600	580	620
せん断速度—せん断粘度の不連続点	○	X	○	X	○	X
押出し速度(m/分)	100	50	120	70	150	80
電線燃焼試験	○	○	○	○	○	○

【0024】

※※【表4】

配合	実施例4	比較例4	実施例5	比較例5	実施例6	比較例6
LLDPE-1						
LLDPE-2			60	60		
LLDPE-3	90	90			70	70
EVA-1						
EVA-2						
EVA-3	10	10				
EEA-1			40	40		
EMA-1					20	20
LDPE-1					10	10
水酸化マグネシウム	100	100	100	100	100	100
低分子量PE-1			1			
低分子量PE-2	1					
低分子量PE-3					2	
評価項目						
引張り強度(MPa)	14	14	11	11	11	11
破断伸び(%)	570	650	600	650	600	650
せん断速度—せん断粘度の不連続点	○	X	○	X	○	X
押出し速度(m/分)	110	60	150	90	150	100
電線燃焼試験	○	○	○	○	○	○

【0025】

★★【表5】

配合	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
LLDPE-3	70	70	70	70	70	70
EVA-2	30	30	30	30	30	30
水酸化マグネシウム	100	100	100	100	100	100
低分子量PE-3					0.05	6
低分子量PE-4	1					
低分子量PE-5		1				
低分子量PE-6			1			
低分子量PE-7				1		
評価項目						
引張り強度(MPa)	11	12	10	11	12	12
破断伸び(%)	600	650	550	600	500	100
せん断速度—せん断粘度の不連続点	X	X	X	X	X	X
押出し速度(m/分)	30	30	30	30	10	10
電線燃焼試験	O	O	O	O	O	O

【0026】

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物は、特定の低分子量ポリエチレンを適量配合したことにより、押出加工性に優れ押出成形時の成形表面が良好であることか *

* ら、ノンハロゲン難燃剤などを多量に添加した配合を、電線・ケーブルに被覆する場合であっても、高速押出しが可能であり、これらを容易に製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. C1.7
H O 1 B 3/44
7/295
//(C 0 8 L 23/02
23:30)

識別記号

F I
H O 1 B 3/44
7/34

テマコード(参考)
P
B

F ターム(参考) 4J002 BB031 BB032 BB041 BB051
BB061 BB071 BB121 BB141
DE076 FD136 GQ01
5G303 AA06 AB20 BA12 CA11 CB17
5G305 AA02 AB25 AB35 AB36 BA13
BA26 CA01 CC03 CD13
5G315 CA03 CB02 CC08 CD02 CD14

PAT-NO: JP02000344963A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000344963 A
TITLE: FLAME-RETARDANT POLYOLEFIN
RESIN COMPOSITION AND
ELECTRIC CABLE USING THE SAME
PUBN-DATE: December 12, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
INOUE, MASATO	N/A
KOBAYASHI, YUTAKA	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SUMITOMO ELECTRIC IND LTD	N/A

APPL-NO: JP11161755

APPL-DATE: June 9, 1999

INT-CL (IPC): C08L023/02 , C08K003/22 , H01B003/00 ,
H01B003/44 , H01B007/295

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame-retardant polyolefin resin composition which has excellent extrusion moldability, gives extrusion-molded articles having good surfaces and is useful for producing the insulated coating or sheaths of electric wires or cables, by adding a specific amount of specified polyethylene to a flame-retardant polyolefin resin composition.

SOLUTION: This non-halogenated flame-retardant polyolefin resin composition comprises a flame-retardant polyolefin resin composition and 0.1 to 5 pts.wt. of low mol.wt. polyethylene which has a mol.wt. of 500 to 10,000 and an acid value of 1 to 30. The non-halogenated flame-retardant polyolefin resin composition preferably further contains 50 to 150 pts.wt. of an inorganic metal hydrate (for example, magnesium hydroxide). The polyolefin resin includes the homopolymers or copolymers of ethylene and α -olefins. The composition may further be compounded with one or more additives such as an antioxidant, a copper damage-preventing agent, a UV light-absorbing agent, a UV light-shielding agent, a coloring pigment such as carbon, and an inorganic filler such as calcium carbonate.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO